

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-55846

(43) 公開日 平成8年(1996)2月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/316	P			
21/324	D			
29/786				
		9056-4M	H 0 1 L 29/ 78	6 1 7 . S
		9056-4M		6 1 7 V
審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 14 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平6-212031
 (22) 出願日 平成6年(1994)8月11日

(71) 出願人 000153878
 株式会社半導体エネルギー研究所
 神奈川県厚木市長谷398番地
 (72) 発明者 山崎 舜平
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
 導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 坂間 光範
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
 導体エネルギー研究所内
 (72) 発明者 佐藤 友彦
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
 導体エネルギー研究所内

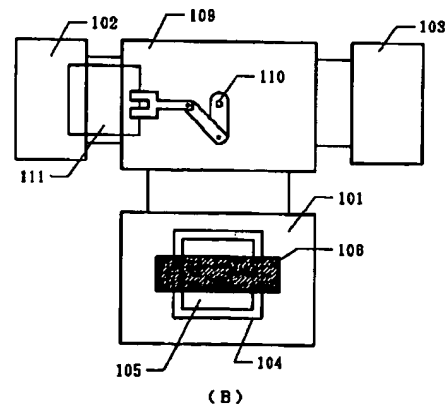
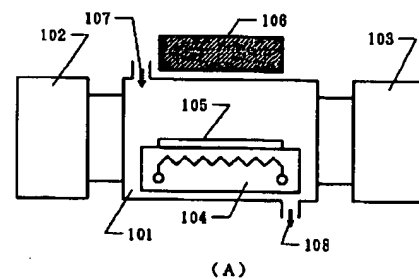
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化珪素膜の加熱処理方法および加熱処理装置

(57) 【要約】

【目的】 PVD法やCVD法によって形成された酸化珪素膜を薄膜トランジスタのゲート絶縁膜として用いるための、良好な加熱処理方法および加熱処理装置を提供する。

【構成】 PVD法やCVD法によって、珪素膜からなる活性層上に形成した酸化珪素膜に対して、紫外光を照射しながら、一酸化二窒素雰囲気において300～700℃の加熱処理をおこなうことによって、酸化珪素膜中の水素や炭素を低減し、特に珪素膜との界面に窒素を取り込むことによってゲート絶縁膜として良好な酸化珪素膜を形成する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 加熱処理をおこなうチャンバー内を真空にする工程と、
前記工程後に、チャンバー内に一酸化二窒素を導入する工程とを有し、
前記工程によって得られた一酸化二窒素雰囲気において、350℃以上600℃以下の温度に加熱された酸化珪素膜に紫外光を照射することを特徴とする酸化珪素膜の加熱処理方法。

【請求項2】 加熱処理をおこなうチャンバー内に窒素を導入する工程と、
窒素雰囲気において、紫外光を照射しながら酸化珪素膜を300℃以上700℃以下の温度に加熱する工程と、
基板が十分に加熱されたのち、チャンバー内に一酸化二窒素を導入し、窒素を一酸化二窒素で置換する工程とを有し、
前記工程によって得られた一酸化二窒素雰囲気において、酸化珪素膜に紫外光を照射することを特徴とする酸化珪素膜の加熱処理方法。

【請求項3】 請求項1または請求項2において、
酸化珪素膜がテトラ・エトキシ・シラン(TEOS、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)を原料ガスとしたプラズマCVD法によって形成されたことを特徴とする加熱処理方法。

【請求項4】 請求項1または請求項2において、
酸化珪素膜がモノシラン(SiH_4)と酸素ガス(O_2)を原料ガスとした減圧CVD法によって形成されたことを特徴とする加熱処理方法。

【請求項5】 請求項1または請求項2において、
酸化珪素膜の加熱温度が500℃以上600℃以下であることを特徴とする加熱処理方法。

【請求項6】 請求項1または請求項2において、
酸化珪素膜の加熱時間が30分以上6時間以下であることを特徴とする加熱処理方法。

【請求項7】 請求項1または請求項2において、
加熱をおこなう際に、基板温度が5～30℃/minの速度で、昇温および冷却することを特徴とする加熱処理方法。

【請求項8】 請求項2において、
加熱をおこなうときの基板の昇温および冷却の際に、窒素雰囲気でおこなうことを特徴とする加熱処理方法。

【請求項9】 基板を加熱するためのチャンバーと、加熱処理前の基板および加熱処理後の基板をセットする予備室と、基板を移送するための搬送機が備えてある前室とを有し、
前記基板を加熱するためのチャンバーには、基板を加熱するヒーターを備えた基板ホルダーが備えてあり、
前記基板を加熱するためのチャンバーの外部もしくは内部に、基板に紫外光を照射するための光源が取り付けられていることを特徴とする加熱処理装置。

【請求項10】 円柱状のチャンバーを有し、

2

前記円柱状のチャンバーの周囲には、基板を加熱するためのヒーターが設けられており、
前記円柱状のチャンバーの中心部には、基板に紫外光を照射するための光源が設けられており、
前記円柱状のチャンバーの内壁の周囲に基板を取りつけることを特徴とする加熱処理装置。

【請求項11】 請求項9において、
基板を加熱するためのチャンバー内部の基板ホルダーが、耐熱性のメタルで構成された概略コンベアー状の搬送装置になっており、基板を移動させながら加熱処理がおこなえることを特徴とする加熱処理装置。

【請求項12】 請求項9において、
基板を加熱するためのチャンバー内部の基板ホルダーが、耐熱性のメタルで構成された概略コンベアー状の搬送装置になっており、複数枚の基板を取りつけて一度に加熱処理がおこなえることを特徴とする加熱処理装置。

【請求項13】 請求項11または請求項12において、
概略コンベアー状の搬送装置の下部にヒーターが設けられていることを特徴とする加熱処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガラス等の絶縁基板、あるいは各種基板上に形成された絶縁性被膜上に設けられた半導体装置、例えば、薄膜トランジスタ(TFT)または、それを応用した薄膜集積回路、特にアクティブ型液晶表示装置(液晶ディスプレイ)用薄膜集積回路の作製方法に関し、特に、良好な特性のゲイト絶縁膜を得るためのゲイト絶縁膜の加熱処理方法および加熱処理装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ガラス等の絶縁基板上にTFTを有する半導体装置、例えば、TFTを画素の駆動に用いるアクティブ型液晶表示装置やイメージセンサー等が開発されている。これらの装置に用いられるTFTには、薄膜状の珪素半導体を用いるのが一般的である。薄膜状の珪素半導体としては、非晶質珪素半導体からなるものと結晶性を有する珪素半導体からなるものの2つに大別される。非晶質珪素半導体は作製温度が低く、気相法で比較的容易に作製することが可能で量産性に富むため、もっとも一般的に用いられているが、導電率等の物性が結晶性を有する珪素半導体に比べて劣るため、今後、より高速性を得るためには結晶性を有する珪素半導体からなるTFTの作製方法の確立が強く求められている。

【0003】移動度の小さな非晶質珪素を用いたTFTの場合には、ゲイト絶縁膜の特性はあまり問題とならなかった。例えば、非晶質珪素を用いたTFTでは、ゲイト絶縁膜として酸化珪素よりも電気的特性に劣る窒化珪素膜が用いられる。しかし、移動度の高い結晶性の珪素膜を用いたTFTでは、珪素膜自体の特性と同じくらい

3

ゲイト絶縁膜の特性が大きな問題であった。ゲイト絶縁膜として好ましいものとしては、熱酸化膜がある。例えば、石英基板のように高温に耐える基板上であれば、熱酸化法を用いてゲイト絶縁膜を得ることができた。(例えば、特公平3-71793)

【0004】熱酸化法によって、ゲイト絶縁膜として使用するに足る酸化珪素膜を得るには、950℃以上の高温が必要であった。しかしながら、このような高温処理に耐える基板材料は石英の他にはなく、石英基板は高価であり、かつ、融点が高いために大面積化が困難であるという問題があった。しかし、より安価なガラス基板材料は、歪み点が750℃以下、一般的には550~650℃で、通常の方法で熱酸化膜を得るだけの高温に基板が耐えないという問題があった。そのため、より低温で形成できる物理的気相成長法(PVD法、例えばスパッタリング法)や化学的気相成長法(CVD法、例えばプラズマCVD法、光CVD法等)によってゲイト絶縁膜が形成された。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、PVD法、CVD法によって作製した絶縁膜は不対結合手や水素の濃度が高く、また、界面特性も良くなかった。そのため、ホットキャリア等の注入に対しても弱く、不対結合手や水素が原因となって、電荷捕獲中心が形成されやすかった。このため、TFTのゲイト絶縁膜として用いた場合に、電界移動度やサブスレッシュホールド特性値(S値)が、良くないという問題点、あるいはゲイト電極のリーク電流が多く、オン電流の低下(劣化・経時変化)が甚だしいという問題点があった。

【0006】例えば、PVD法であるスパッタ法を用いる場合には、高純度の酸素と珪素からなる合成石英をターゲットとすれば、原理的には酸素と珪素の化合物の被膜のみが形成される。しかし、得られる被膜の酸素と珪素の比率が化学量論比に近く、かつ、不対結合手の少ない酸化珪素膜を得ることは極めて難しかった。例えば、スパッタガスとして酸素が好ましかった。しかし、酸素は原子量が小さく、スパッタ速度(堆積速度)が小さく、量産を考慮した際のスパッタガスとしては不適切であった。

【0007】また、アルゴン等の雰囲気においては、十分な成膜速度が得られたものの、酸素と珪素の比率が化学量論比と異なり、ゲイト絶縁膜としては極めて不適当なものであった。さらに、スパッタ雰囲気をどのようにしても珪素の不対結合手を低減することは難しく、成膜後に水素雰囲気での加熱処理をおこなうことによって、珪素の不対結合手Si・もしくはSiO・をSi-H、Si-OHとして、安定化させることが必要であった。しかしながら、Si-H、Si-OH結合は不安定で、加速した電子によって、容易に切断され、もとの珪素の不対結合手に変化してしまった。このような弱い結合S

4

i-H、Si-OHの存在が上述のホットキャリア注入による劣化の要因となったものである。

【0008】同様にプラズマCVD法を用いて作製された酸化珪素膜にもSi-H、Si-OHの形で多くの水素が含有されており、上記の問題の源泉となっていた。加えて、比較的扱いやすい珪素源として、テトラ・エトキシ・シラン(TEOS)を用いた場合には、高濃度の炭素が酸化珪素膜中に含まれるという問題もあった。本発明は、上記の問題を解決する手段を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】酸化珪素膜、例えば、熱酸化法によって形成された酸化珪素膜を一酸化二窒素(N₂O)雰囲気中において、900℃以上の加熱処理を施すことによって、酸化珪素膜中の水素濃度が低減し、かつ、酸化珪素膜中に窒素濃度が高くなり、ゲイト絶縁膜として理想的な酸化珪素膜を得られることが知られている。

【0010】また、本発明人の研究によれば、TEOSを原料とするプラズマCVD法によって形成された酸化珪素膜には、比較的高濃度の炭素が含有されているが、上記と同様にN₂O雰囲気における900℃以上の加熱処理によって、酸化珪素中の炭素が酸化され、炭酸ガスとして酸化珪素膜から離脱することが明らかになった。

【0011】しかし、この際におこなわれる加熱処理は、温度が900℃以上と高いため、石英基板のように歪み点が高い基板においてのみ可能なプロセスであった。そのため、歪み点が750℃以下、代表的には550~650℃の各種ガラス基板を用いてTFTを形成する低温プロセスにおいては、この加熱処理を導入することはできなかった。

【0012】本発明者らは、この反応の低温化について研究を進め、N₂O雰囲気中における加熱処理の際に、紫外光を照射することによって、300~700℃、好ましくは500~600℃の加熱処理で、900℃以上の加熱処理をおこなったのと同様の効果が得られることを見出した。この際に使用される紫外光の波長としては100~350nm、好ましくは150~300nmとする。

【0013】本発明の第1は、PVD法あるいはCVD法によって形成された酸化珪素膜に対して、N₂O雰囲気において、300~700℃、好ましくは500~600℃で加熱処理を施すと同時に紫外光照射をおこなうことによって、ゲイト絶縁膜として用いるに十分な酸化珪素膜に改質することと特徴とする。上記の加熱処理/紫外光照射工程に先立って、水素雰囲気、あるいは、アンモニア(NH₃)、ヒドラジン(N₂H₄)等の窒化水素の雰囲気において、300~700℃、好ましくは500~600℃の加熱処理をおこなってもよい。また、水素または窒化珪素雰囲気における加熱工程におい

5

ては、N₂ O雰囲気におけるのと同様に紫外光を照射してもよい。

【0014】N₂ O雰囲気における加熱処理の時間は、酸化珪素膜の特性・加熱処理温度・紫外光の強度等に依存するが、量産性を考慮すると30分～6時間とすることが望ましい。また、加熱処理工程における基板温度の上昇あるいは下降の速度は本発明を実施するものが決定すればよいのであるが、量産性を考慮した場合、5～30℃/minの速度で、昇温または冷却することが望ましい。また、この昇温・冷却の際には窒素雰囲気でおこなってもよい。

【0015】本発明においては、例えば、PVD法としてはスパッタ法、CVD法としては、プラズマCVD法、減圧CVD法、大気圧CVD法を用いればよい。その他の成膜方法も用いることが可能である。また、プラズマCVD法もしくは減圧CVD法としては、TEOSを原料とする方法を用いてもよい。前者の場合においては原料ガスとしてTEOSと酸素を用い、基板温度200～500℃で堆積させればよい。後者の場合においては、TEOSとオゾン为原料として、比較的低温（例えば、375℃±20℃）で、プラズマによるダメージの無い酸化珪素膜を得ることができる。同様に、減圧CVD法によって、モノシラン（SiH₄）と酸素ガス（O₂）を主たる原料としても、活性層へのプラズマダメージを減らすことができる。また、プラズマCVD法のうち、ECR（電子サイクロトロン共鳴）条件の放電を用いる、ECR-CVD法は、プラズマによるダメージが小さいので、より良好なゲイト絶縁膜を形成することができる。

【0016】本発明の第2は、上記工程をおこなうに適切な加熱処理装置に関するもので、加熱処理のためのチャンパーと、加熱処理をおこなう前の基板と加熱処理をおこなった後の基板をセットする予備室と、基板を移送するための搬送機が備えてある前室とを有し、前記チャンパーには、基板を加熱するヒーターを備えた基板ホルダーが備えてあり、前記基板を加熱するためのチャンパーの外部もしくは内部に、基板に紫外光を照射するための光源が取り付けられていることを特徴とする加熱処理装置である。

【0017】この装置においては、より生産性を向上させるために、チャンパー内部の基板ホルダーを、耐熱性のメタルで構成された概略コンベアー状の搬送装置にして、基板を移動させながら加熱処理がおこなえるようになっていてもよい。また、基板を加熱するためのチャンパー内部の基板ホルダーを、耐熱性のメタルで構成された概略コンベアー状の搬送装置にして、複数枚の基板を取りつけて一度に加熱処理がおこなえるようにしてもよい。さらには、概略コンベアー状の搬送装置の下部にヒーターを設けてもよい。

【0018】本発明の他の装置は、円柱状のチャンパー

6

を有し、前記円柱状のチャンパーの周囲には、基板を加熱するためのヒーターが設けられており、前記円柱状のチャンパーの中心部には、基板に紫外光を照射するための光源が設けられており、前記円柱状のチャンパーの内壁に沿うようにして基板を取りつける構造を有するものである。かくすることにより、紫外光を有効に利用することができ、生産性を向上せしめることができる。

【0019】

【作用】CVD法もしくはPVD法によって成膜した酸化珪素膜をN₂ O雰囲気中で900℃以上の加熱処理をおこなうと、窒素によって不對結合手が埋められたり、酸化珪素膜中のSi-H結合やSi-OH結合が窒化あるいは酸化され、Si≡N、あるいはSi₂=N-O結合に変化し、酸化珪素膜中の水素は減少する。特にこの反応は酸化珪素と珪素の界面で進行しやすく、結果として窒素は酸化珪素-珪素界面に集中する。このような手段で界面付近に集中して添加される窒素の量は、酸化珪素膜の平均的な濃度の10倍以上になる。酸化珪素中に0.1～10原子%、代表的には、1～5原子%の窒素が含有せしめるとゲイト絶縁膜として好ましい。

【0020】この結果、ゲイト絶縁膜と活性層の界面における不對結合手や、結合が弱く、ホットキャリアによって簡単に分断されるSi-H結合やSi-OH結合が、結合の強固なSi≡N結合、Si₂=N-O結合等に置き換えられ、ホットキャリアによる化学状態の変動が極めて小さくなる。

【0021】このように、酸化珪素膜中、特に、珪素膜との界面付近の不對結合手やSi-H結合やSi-OH結合が窒化、酸化されることにより、ホットキャリアに対する耐性が向上し、TFTのゲイト絶縁膜として用いた場合の電界移動度やサブスレッシュホールド特性値（S値）が向上し、オン電流の低下（劣化・経時変化）を防止する上で格段の効果が生じた。

【0022】以上のような反応は900℃以上の加熱処理においてのみ進行した。これは、主としてN₂ Oを分解するのに要する温度が900℃以上であるためと推定される。しかし、紫外光の照射を併用するとその温度を低下させることができた。この際に使用される紫外光の波長としては100～350nm、好ましくは150～300nmとする。これは、紫外光によってN₂ Oが分解されるので、上記のような高温は必ずしも必要ではなく、300～700℃、好ましくは、500～600℃の加熱処理においても上記と同等な反応が可能となったためと推定される。また、紫外光の照射された酸化珪素膜においては、特に不對結合手やSi-H結合、Si-OH結合が紫外光を吸収しやすく、この結果、このような部分が化学的に励起された状態となり、化学反応が促進されたためとも考えられる。以上のことは、下記の実験によって容易に確かめられた。

【0023】この実験では、シリコンウエハー上に、酸

7

化珪素膜をTEOSと酸素を原料としたプラズマCVD法によって1200Å形成した試料を用いた。試料を紫外光の照射しながらN₂O雰囲気において加熱処理し、二次イオン質量分析法(SIMS)によって、窒素濃度を調べた。その結果を図8に示す。ここで、図8(A)は、紫外光の照射を併用したN₂O雰囲気において、400℃/3時間の加熱処理をおこなった試料についての深さ方向の濃度プロファイルである。図8(B)は比較のため、アニールをおこなう前の試料の深さ方向の濃度プロファイルである。この分析から、図8(A)に示されている紫外光の照射を併用した一酸化二窒素雰囲気で400℃のアニールをおこなった試料について見てみると、酸化珪素と珪素の界面において窒素の濃度がアニールをおこなう前の試料に比べて、一桁程度高くなっていることが確認された。

【0024】なお、珪素の不對結合手は上記のN₂O雰囲気での加熱処理/紫外光照射で窒化・酸化することは難しい。より反応を促進するには、一度、水素もしくはアンモニア(NH₃)、ヒドラジン(N₂H₄)等の窒化水素の雰囲気において、適切な温度(300~700℃、好ましくは、500~600℃)で加熱処理することにより、不對結合手Si・をSi-H結合に変換するとよい。その際に紫外光を照射するとより反応が進行しやすい。その後、N₂O雰囲気での加熱処理/紫外光照射をおこなうと上記の反応により、安定な結合が得られる。なお、窒化水素雰囲気での処理では、Si-H結合、Si=O結合が窒化され、Si≡N、あるいはSi-N=H₂となることもある。

【0025】本発明をスパッタ法によって成膜した酸化珪素膜(特に、スパッタ雰囲気をアルゴン等とすることにより、酸素濃度が化学量論比より少ない酸化珪素膜)に適用した場合には特に効果が顕著である。すなわち、このような膜をN₂O雰囲気中で加熱処理することにより、不足した酸素を補うことができ、酸化珪素膜の組成を化学量論比に近づけることが可能となるからである。このようなスパッタ法で形成した酸化珪素膜は、N₂O雰囲気での加熱処理に先立って、水素もしくはアンモニア(NH₃)、ヒドラジン(N₂H₄)等の窒化水素の雰囲気において、適切な温度で加熱処理することにより、不對結合手Si・をSi-H結合に変換しておいてもよい。かくすることにより、N₂O雰囲気での加熱処理による酸化がより進行しやすい。

【0026】上記のことはスパッタ法による酸化珪素膜の成膜が不利でないことを示すものである。すなわち、従来、スパッタ法によって酸化珪素膜を形成するには、組成を化学量論比に近づけるため、限られた条件の雰囲気中しかおこなえなかった。例えば、雰囲気として、酸素とアルゴンの混合雰囲気系の系を考えると、酸素/アルゴン>1という条件を満たすことが必要で、好ましくは、純粋な酸素雰囲気中でおこなうことが望まれた。その

8

ため、成膜速度が低く、量産に適さなかった。また、酸素は反応性のガスであり、真空装置、チャンバー等が酸化されることも問題であった。

【0027】しかしながら、本発明によって、化学量論組成より離れた組成の酸化珪素膜であっても、ゲイト絶縁膜として用いるに適する酸化珪素膜に変換できるので、同じ酸素とアルゴンの混合雰囲気系の系においても、酸素/アルゴン≤1というように、成膜速度に関してより有利な条件で実施することができる。例えば、純粋なアルゴン雰囲気のように極めて成膜速度が高く、安定した条件で成膜することも可能となった。

【0028】本発明を、TEOS等の炭素を含む珪素源を用いて、プラズマCVD法によって形成された酸化珪素膜に対して適用すると格別の効果が得られる。これらの酸化珪素膜には炭素が多量に含有され、特に、珪素膜との界面付近に存在する炭素はTFTの特性を低下させる原因であった。本発明では、N₂O雰囲気での加熱処理によって、酸化が進行するが、その際に、炭素も酸化され、炭酸ガスとして外部に放出され、膜中の炭素濃度を低減させることができる。

【0029】この結果、本発明を用いることにより、300~700℃という低温でありながら、TEOSを原料ガスとしてプラズマCVD法によって形成された酸化珪素膜中の水素や炭素濃度を低減し、かつ窒素の濃度を高めることができる。そして、この酸化珪素膜をゲイト絶縁膜とした用いたTFTは、優れた特性と高い信頼性を示す。

【0030】

【実施例】

【実施例1】本実施例は、プラズマCVD法によって形成した酸化珪素膜を、N₂O雰囲気での加熱処理と同時に紫外光照射をおこなって改質し、これをゲイト絶縁膜としてNチャンネル型TFTを形成した例である。図7に本実施例のTFTの作製工程を、また、図1に上記の酸化珪素膜の加熱/紫外光照射処理に用いた装置の概略を示す。

【0031】まず、基板701上に下地の酸化珪素膜702をプラズマCVD法によって3000Åに形成した。そして、非晶質珪素膜をプラズマCVD法によって500Åに成膜した。その後、N₂雰囲気中において加熱処理を施して、非晶質珪素膜を結晶化せしめた。このとき、非晶質珪素膜の結晶化を促進させるために、ニッケル等の非晶質珪素の結晶化を促進する元素を微量添加してもかまわない。また、結晶化を向上させるためにレーザーアニールを施してもかまわない。(図7(A))

【0032】次に、結晶化した珪素膜703をエッチングして、島状領域704を形成した。この島状領域704はTFTの活性層である。そして、ゲイト絶縁膜として、1000Åの酸化珪素膜705を形成した。本実施例では、以下に示す第1~第3の異なる方法によって酸

化珪素膜を作製した。(図7(B))第1はTEOSを原料とするプラズマCVD法によるものである。これは、ペーパライザーによって気化させたTEOSと酸素を平行平板型の電極を有するチャンパーに導入し、RF電力(例えば、周波数13.56MHz)を導入して、プラズマを発生させ、基板温度200~500℃、好ましくは250~400℃で堆積させた。本実施例では、反応圧力は4Pa、投入電力を150W、基板温度を350℃とした。

【0033】第2はスパッタ法によるものである。これは、ターゲットとして合成石英を用い、酸素100%、1Paの雰囲気において、スパッタすることによって成膜した。投入電力は350W、基板温度は200℃とした。第3はECR-CVD法によるもので、原料ガスとしてモノシラン(SiH₄)と酸素を用いた。酸素の代わりにN₂O、NO、NO₂等の酸化窒素ガスを用いてもよい。また、このときの成膜条件としては、基板加熱をおこなわず、マイクロ波(周波数2.45MHz)の投入電力を400Wとした。

【0034】その後、図1に示す加熱処理装置によって、N₂O雰囲気での加熱処理を施した。図1に示すように、本実施例に用いた加熱処理装置は、加熱処理をおこなうためのチャンパー101と、処理前の基板を保管してある予備室102と、処理後の基板を保管する予備室103と、搬送機110を備えた前室109から構成されており、基板111はこれらのチャンパー間を搬送機110によって移送される。なお、本実施例においては、チャンパー101においては、一度に一枚の処理がおこなえる枚葉式となっている。

【0035】また、チャンパー101は、基板105を加熱するためのヒーターが下部に設けられた基板ホルダー104を有している。さらに、チャンパー101の外部には、紫外光源106が設けられてある。本実施例において紫外光源として、低圧水銀ランプ(中心波長246nm、および185nm)を使用した。チャンパー101の上部で紫外光源106が取り付けられている部分は、紫外光を取り込むために石英等の紫外光を吸収しない素材によって窓が形成されてある。なお、本実施例においては紫外光源はチャンパーの外部に設置されているが、チャンパーの内部に設置しても構わない。

【0036】また、チャンパー101と前室109には、排気をおこなうための排気系108とガスを導入するためのガス導入系107が設けられている。まず、未処理の基板を複数枚カセットにセットして、予備室102にセットした。そして、基板は搬送機110によって前室109に移送され、そこで排気系により真空引きして前室を減圧してから、既に減圧されている加熱処理用のチャンパー101に移送されて基板ホルダー104に設置された。

【0037】そして、チャンパー101内にガス導入系

107よりN₂Oを導入して、チャンパー内部の圧力を大気圧とした実質的に100%N₂O雰囲気において、紫外光を照射しながら加熱処理をおこなった。この際、加熱温度は350~600℃、例えば500℃とした。また、処理時間は30分~6時間、例えば3時間の加熱処理をおこなった。

【0038】このような加熱処理をおこなった後、処理された基板は搬送機110によって前室109に移送され、その後、処理後の基板を設置する予備室103内のカセットにセットして、1枚の基板の処理工程が終了した。以後、同様の工程を繰り返しておこなった。以上のようにして本発明の加熱処理がなされたが、この結果、N₂O雰囲気中、900℃の加熱処理をおこなったときに得られた効果と同様の効果が、500℃の加熱処理において得られた。

【0039】つまり、紫外光併用の加熱処理をおこなった試料を2次イオン質量分析法(SIMS)によって分析した結果、酸化珪素膜中、特に、上記の第1の方法(TEOSのプラズマCVD法)によって作製した酸化珪素膜では珪素膜との界面において炭素(C)の量が低減し、かつ、窒素(N)の量が増加したことが確認された。また、同時に水素(H)も減少することが確認された。第2の方法(スパッタ法)、第3の方法(ECR-CVD法)で成膜した酸化珪素においても、珪素/酸化珪素の界面での窒素濃度の増加は同様に確認された。このような組成の酸化珪素膜はゲート絶縁膜としては好ましいものであった。比較のため、上記第1~第3の方法によって形成された酸化珪素膜を図1の装置において、N₂Oの代わりに窒素雰囲気と同じ温度条件で加熱しても、窒素、水素、炭素の濃度において変化は観察されなかった。

【0040】その後、厚さ5000Åのアルミニウム(1wt%のSi、もしくは0.1~0.3wt%のScを含む)膜をスパッタリング法によって形成して、これをエッチングし、ゲイト電極706を形成した。次にアンモニアでpH≒7に調整した1~3%の酒石酸のエチレングリコール溶液に基板を浸し、白金を陰極、このアルミニウムのゲイト電極を陽極として、陽極酸化をおこなった。陽極酸化は、最初一定電流で120Vまで電圧を上げ、その状態で1時間保持して終了させた。このようにして、厚さ1500Åの陽極酸化物を形成した。

【0041】その後、イオンドーピング法によって、島状珪素膜704にゲイト電極706をマスクとして自己整合的に不純物(ここでは燐)を注入した。この場合のドーズ量は $1 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{15}$ 原子/cm²、加速電圧は10~90kV、例えば、ドーズ量を 1×10^{15} 原子/cm²、加速電圧を80kVとした。この結果、N型不純物領域707が形成された。(図7(C))さらに、KrFエキシマレーザー(波長248nm、パルス幅20nsec)を照射して、ドーピングされた不純

11

物領域707の活性化をおこなった。レーザーのエネルギー密度は $200 \sim 400 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは $250 \sim 300 \text{ mJ/cm}^2$ が適当であった。この工程は、加熱処理によっておこなってもかまわない。

【0042】次に、層間絶縁膜708として、プラズマCVD法によって酸化珪素膜を厚さ 4000 \AA に成膜した。(図7(D))そして、層間絶縁膜708とゲイト絶縁膜705のエッチングをおこない、ソース/ドレインにコンタクトホールを形成した。その後、アルミニウム膜をスパッタリング法によって成膜し、パターニング

をおこなってソース/ドレイン電極709を形成し、Nチャネル型のTFTを作製した。

【0043】本実施例において作製したTFTの劣化を評価した。TFTの作製方法はゲイト絶縁膜の作製方法*

試料名 ゲイト絶縁膜成膜法

A-1	第1 (TEOSのプラズマCVD)
A-2	第1 (TEOSのプラズマCVD)
B-1	第2 (スパッタ法)
B-2	第2 (スパッタ法)
C-1	第3 (ECR-CVD法)
C-2	第3 (ECR-CVD法)

【0045】このように、いずれの試料においても本発明の N_2 O雰囲気において、加熱処理をおこなう際に紫外光を照射することによって劣化率が著しく低下したことが明らかとなった。また、同様の実験より、 N_2 O雰囲気において、加熱処理をおこなう際に紫外光を照射しなければ、劣化率に対して改善が見られないことも明らかになった。

【0046】本実施例において作製したTFTは、ゲイト絶縁膜にPVD法やCVD法によって作製した酸化珪素膜を用いているのにもかかわらず、耐久性がよく劣化の少ないものが得られ、かつ、特性の優れたものが得られた。これは、本発明による N_2 O雰囲気において紫外光照射併用の加熱処理を施したことによって、酸化珪素膜中の炭素および水素が減少して、かつ、窒素が増加したことによるものである。

【0047】〔実施例2〕本実施例は、TEOSを原料とするプラズマCVD法によって、珪素膜上に形成された酸化珪素膜を、図2に示す加熱処理装置を用いて、加熱処理をおこなった例である。本実施例で用いた酸化珪素膜は実施例の酸化珪素膜705 (図7(B)参照)の第1の方法によって形成した。図2に示すように、本実施例に用いた加熱処理装置は、実施例1に示した枚葉式のチャンバーとは異なり、加熱処理をおこなうためのチャンバーのみから構成されていて、一度に複数枚の基板を処理することができるバッチ式の構造になっている。

【0048】本実施例のチャンバー201は、円柱状になっており、内壁にそって基板203を設置できるようになっている。なお、基板203はチャンバー201の周囲に設けられたヒーター202によって加熱されるよ※50

12

* (第1から第3のいずれか) およびゲイト絶縁膜の加熱処理方法 (N_2 O雰囲気/紫外光照射あり/ 500°C /3時間 (以上の条件を「 N_2 O雰囲気」と記す)、もしくは、 N_2 雰囲気/紫外光照射なし/ 500°C /3時間 (以上の条件を「 N_2 雰囲気」と記す)のいずれか)を下表のように変更した以外は全て同じとした。得られたTFTはドレイン電圧を $+14 \text{ V}$ に固定し、ゲイト電圧を $-17 \text{ V} \sim +17 \text{ V}$ まで変動させて、ドレイン電流を測定した。この測定を10回測定し、最初に測定して得られた電界効果移動度 μ_0 と10回目に測定して得られた電界効果移動度 μ_{10} を比較し、 $1 - (\mu_{10}/\mu_0)$ を劣化率と定義した。その結果を、下表に示す。(劣化率の負号は移動度の上昇したことを意味する)

【0044】

加熱処理法	劣化率
N_2 O雰囲気	3.5%
N_2 雰囲気	50.6%
N_2 O雰囲気	-2.6%
N_2 雰囲気	12.5%
N_2 O雰囲気	0.8%
N_2 雰囲気	21.6%

※うになっている。さらに、すべての基板に等しく紫外光が照射されるように、チャンバー201内の中央部に紫外光源204が設けられてある。本実施例において紫外光源として、低圧水銀ランプ (中心波長 246 nm 、および 185 nm)を使用した。また、チャンバーには、排気をおこなうための排気系206とガスを導入するためのガス導入系205が設けられている。

【0049】本処理装置を用いた処理方法について説明する。まず、基板203をチャンバー201の内壁にそって、紫外光源204を取り囲むようにしてセットした。そして、チャンバー201内にガス導入系より N_2 を導入して、チャンバー内を N_2 に置換した。このとき、排気系206から排気して、チャンバー内が常に一定の圧力を保つようにした。

【0050】次に、チャンバー内が N_2 に置換されたら、ヒーターを加熱して、紫外照射をおこなった。この際、加熱温度は $300 \sim 700^\circ\text{C}$ 、例えば 500°C とした。基板が所定の温度に加熱されたら、 N_2 を N_2 Oで置換して、紫外光を照射した。このとき、処理時間は30分~6時間、例えば4時間の加熱処理をおこなった。以上の処理をおこなった酸化珪素膜を2次イオン質量分析法(SIMS)によって、分析したところ、初期の酸化珪素膜に含まれていた窒素濃度よりも窒素が増加し、炭素、水素が減少し、特に、珪素膜との界面において窒素の集積が観察された。

【0051】〔実施例3〕本実施例は、TEOSを原料とするプラズマCVD法によって、珪素膜上に形成された酸化珪素膜を、図3に示す加熱処理装置を用いて、加熱処理をおこなった例である。本実施例で用いた酸化珪

13

素膜は実施例の酸化珪素膜705(図7(B)参照)の第1の方法によって形成した。

【0052】図3に示すように、本実施例に用いた加熱処理装置は、加熱処理をおこなうためのチャンバー301と、処理前の基板を保管してある予備室302と、処理後の基板を保管する予備室303と、搬送機306、307を備えた前室304、305から構成されており、基板308、309はこれらのチャンバー間を搬送機306、307によって移送される。なお、本実施例においては、加熱処理をおこなうためのチャンバーは、コンベアーによって一度に複数枚の基板が移動して加熱処理がおこなえるバッチ式になっている。

【0053】図4(A)、(B)にチャンバー301内部の構造を示す。チャンバー301には、基板を移動しながら加熱処理がおこなえるように耐熱性のメタルで構成されているコンベアー401が設けられている。また、コンベアー401の下部には、基板402を加熱するためのヒーター406、407、408が設けられている。なお、ヒーターは基板の温度を上昇させる部分406と、一定温度で加熱する部分407と、冷却する部分408との3つの異なるゾーンから構成されている。さらに、一定温度で加熱する部分のコンベアーの上部には、紫外光源409が設けられてある。本実施例において紫外光源として、低圧水銀ランプ(中心波長246nm、および185nm)を使用した。

【0054】また、チャンバー301には、排気をおこなうための排気系412、413とガスを導入するためのガス導入系409、410、411が設けられている。本実施例において、基板を昇温および冷却させる部分403、405においてはN₂雰囲気中となっており、また、紫外光を照射しながら、一定温度で加熱する部分404においてはN₂O雰囲気中となっているため、各部分それぞれにガス導入系が設けられてある。なお、各ゾーンの境界付近には導入されたガスを排気するための排気系412、413が設けられている。この境界部分に排気系412、413が設けられていることによって、各ゾーンでのガスの混合を防いでいる。

【0055】次に作業工程を示す。まず、未処理の基板を複数枚カセットにセットして、予備室302にセットした。ここで本実施例においては、未処理の基板をセットするための予備室、および、処理された基板をセットするための予備室がそれぞれ2室ずつあるが、これは流れ作業をおこなう際に、装置を停止することなく基板を交換できるようにして、作業の効率を高めるためである。この後、基板は搬送機306によって前室304に移送され、さらに、加熱処理用のチャンバー301に移送されてコンベアー401に設置された。このとき、コンベアー401上には基板402が2枚並んで設置されるようになっている。

【0056】そして、加熱工程に移るが、コンベアー4

14

01上における温度勾配を図4(C)に示す。まず加熱ゾーン403において、基板は5~30℃/min、例えば、10℃/minの割合で加熱される。このとき、ガス導入系409からはN₂が導入されていてN₂雰囲気中において加熱がおこなわれた。

【0057】その後、基板は一定温度で加熱されるゾーン404に移動した。ここでは、コンベアー上に設けられた紫外光源より紫外光が照射されながら加熱処理がおこなわれた。加熱温度は500~600℃、例えば、550℃とした。この際、ガス導入系410からはN₂Oが導入されてN₂O雰囲気になっていた。なお、ゾーン404においては一度に20枚の基板が処理できるようになっている。また、1枚の基板がこのゾーンを通過するのに要する時間、つまり、1枚の基板が加熱処理されるのに要する時間は、30分~6時間、例えば3時間とした。

【0058】このような加熱処理をおこなった後、冷却ゾーン405によって250℃まで冷却される。このときの冷却速度は、加熱時と同じく5~30℃/min、例えば、10℃/minとした。なお、このときガス導入系411よりN₂を導入してN₂雰囲気とした。その後、処理された基板は搬送系307によって前室305に移送され、その後、処理後の基板を設置する予備室303内のカセットにセットされ、基板の処理工程が終了した。

【0059】このようにして、紫外光照射を併用したN₂O雰囲気中での加熱処理がおこなわれたが、実施例1に示した装置においては1枚の基板を処理するのに、4時間程度要していたが、本実施例に示す装置を用いることによって、10数分となり生産性が向上した。以上のようにして本発明の加熱処理がなされた。2次イオン質量分析法(SIMS)による分析の結果、紫外光併用の加熱処理をおこなった結果、酸化珪素膜中、特に、珪素膜との界面において窒素の量が増加し、かつ、炭素、水素の濃度が現象したことが観察された。これは、N₂O雰囲気中、900℃の加熱処理をおこなったときに得られた効果と同様であった。

【0060】〔実施例4〕本実施例は、TEOSを原料とするプラズマCVD法によって、珪素膜上に形成された酸化珪素膜を、図5に示す加熱処理装置を用いて、加熱処理をおこなった例である。本実施例で用いた酸化珪素膜は実施例の酸化珪素膜705(図7(B)参照)の第1の方法によって形成した。

【0061】図5に示すように、本実施例に用いた加熱処理装置は、加熱処理をおこなうためのチャンバー501と、処理前の基板を保管してある予備室502と、処理後の基板を保管する予備室503と、搬送機505を備えた前室504から構成されており、基板506はこれらのチャンバー間を搬送機505によって移送される。なお、本実施例においては、チャンバー501は、

15

コンベアーによって一度に複数枚の基板が移動して加熱処理がおこなえるバッチ式になっている。

【0062】図6(A)、(B)にチャンバー501内部の構造を示す。チャンバー501には、基板602を設置するための耐熱性のメタルで構成されているコンベアー601が設けられている。また、コンベアー601の下部には、基板を加熱するためのヒーター603が設けられている。さらに、コンベアー601の上部には、紫外光源604が設けられてある。

【0063】また、チャンバー501には、基板を昇温および冷却させるときはN₂ 雰囲気中とし、また、一定温度で加熱するときにおいてはN₂ O雰囲気中とするため、ガス導入系605が設けられてある。さらに、導入されたガスを排気するための排気系606が設けられている。また、基板に紫外光を照射するための光源605が設けられている。本実施例において紫外光源として、低圧水銀ランプ(中心波長246nm、および185nm)を使用した。

【0064】次に処理工程について説明する。未処理の基板を複数枚カセットにセットして、予備室502にセットした。そして、基板は搬送機505によって前室504に移送され、さらに、加熱処理用のチャンバー501に移送されてコンベアー601に設置された。このとき、基板602はコンベアー601上を送られ、横に2枚ずつ並び、計20枚設置された段階で停止するようになっている。加熱処理中の時間による温度変化の様子を図6(C)に示す。昇温時は、基板は5~30℃/min、例えば、10℃/minの割合で加熱された。このとき、ガス導入系605よりN₂ が導入されて、N₂ 雰囲気中において加熱がおこなわれた。

【0065】その後、加熱処理をおこなう温度に達すると、コンベアー601上に設けられた紫外光源604より紫外光が照射された。加熱温度は500~600℃、例えば、550℃で加熱をおこなった。この際、温度が加熱処理をおこなう温度に達する直前にガス導入系605よりN₂ Oを導入して、加熱処理をおこなう温度に達したときには完全にN₂ O雰囲気において加熱処理がおこなわれるようにしてもよい。加熱処理時間は、30分~6時間、例えば4時間とした。

【0066】このような加熱処理をおこなった後、250℃まで冷却された。このときの冷却速度は、加熱時と同じく5~30℃/min、例えば、10℃/minとした。なお、このときガス導入系605よりN₂ を導入して、N₂ 雰囲気中においておこなった。その後、処理された基板は搬送機505によって前室504に移送され、その後、処理後の基板を設置する予備室503内のカセットにセットされ、基板の処理工程が終了した。

【0067】以上のようにして本発明の加熱処理がなされた。上記の処理によりN₂ O雰囲気中、900℃の加熱処理をおこなったときに得られた効果と同程度の量の

16

窒素が酸化珪素膜に含有されていることが2次イオン質量分析法(SIMS)によって確認された。

【0068】〔実施例5〕本実施例は、モノシラン(SiH₄)と酸素ガス(O₂)を原料とする減圧CVD法によって、珪素膜上に形成された酸化珪素膜を、図2に示す加熱処理装置を用いて、加熱処理をおこなった例である。本実施例で用いた酸化珪素膜の成膜条件としては、基板温度を300~500℃、チャンバー内の圧力を0.1~10torr、例えば400℃、1.5torrとした。

【0069】まず、基板203をチャンバー201の内壁にそって、紫外光源204を取り囲むようにしてセットした。そして、チャンバー201内にガス導入系よりN₂を導入して、チャンバー内をN₂に置換した。このとき、排気系206から排気して、チャンバー内が常に一定の圧力を保つようにした。次に、チャンバー内がN₂に置換されたら、ヒーターを加熱して、紫外照射をおこなった。この際、加熱温度は300~700℃、例えば500℃とした。

【0070】基板が所定の温度に加熱されたら、N₂をN₂Oで置換して、紫外光(中心波長246nm、および185nm)を照射した。このとき、処理時間は30分~6時間、例えば3時間の加熱処理をおこなった。以上の処理をおこなった酸化珪素膜を2次イオン質量分析法(SIMS)によって、分析したところ、初期の酸化珪素膜に含まれていた窒素濃度よりも窒素が増加し、炭素、水素が減少し、特に、珪素膜との界面において窒素の集積が観察された。

【0071】

【発明の効果】本発明のように、PVD法もしくはCVD法によって形成された酸化珪素膜を、N₂O雰囲気中において、紫外光照射しながら、350~600℃、好ましくは500~600℃程度の低温での加熱処理を施すことによって、酸化珪素膜中の炭素および水素濃度を低減し、また、酸化珪素と珪素の界面における窒素濃度を増大せしめることができた。

【0072】実施例では、TEOSを原料とするプラズマCVD法によって形成された酸化珪素膜を中心に説明したが、これは、このようにして形成された酸化珪素膜には多量の炭素が含有されており、本発明の効果が顕著であるからである。他のPVD法やCVD法、例えば、スパッタ法、ECR-CVD法、減圧CVD法、大気圧CVD法等を用いて形成された酸化珪素膜においても不対結合手や多量の水素が含有されており、本発明を実施することにより、不対結合手や水素の濃度を低減させることによって、ゲイト絶縁膜として好ましい酸化珪素膜に改質できる効果が得られることは明らかであろう。このように、本発明によって処理した酸化珪素膜をゲイト絶縁膜として用いることによって、劣化しにくく、特性の優れたTFTを作製することができ、本発明は工業上

17

有益な発明である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1による加熱処理装置を示す。

【図2】 実施例2、5による加熱処理装置を示す。

【図3】 実施例3による加熱処理装置を示す。

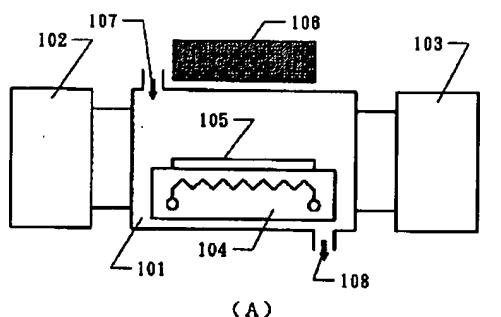
【図4】 実施例3による加熱処理装置のチャンバー内部および加熱時の温度勾配を示す。

【図5】 実施例4による加熱処理装置を示す。

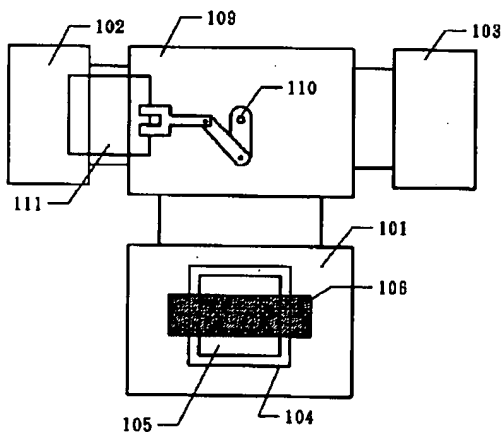
【図6】 実施例4による加熱処理装置のチャンバー内部および加熱時の温度勾配を示す。

【図7】 実施例1のTFTの作製工程を示す。

【図1】



(A)



(B)

18

【図8】 SIMSによるデータを示す。

【符号の説明】

101・・・加熱処理用チャンバー

102、103・・・予備室

104・・・基板ホルダー

105・・・基板

106・・・紫外光源

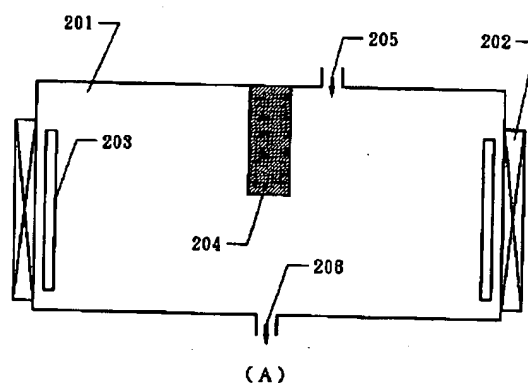
107・・・ガス導入系

108・・・排気系

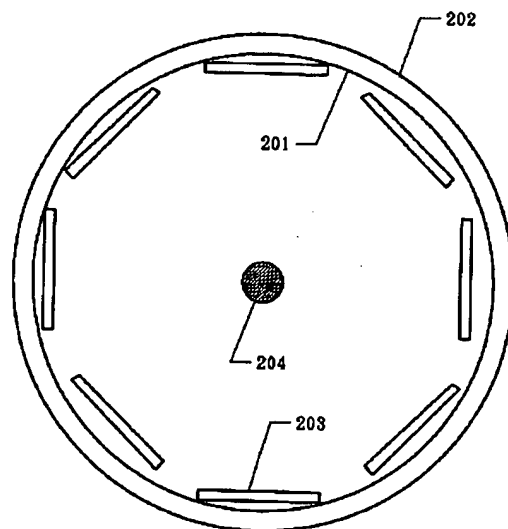
109・・・前室

110・・・搬送機

【図2】

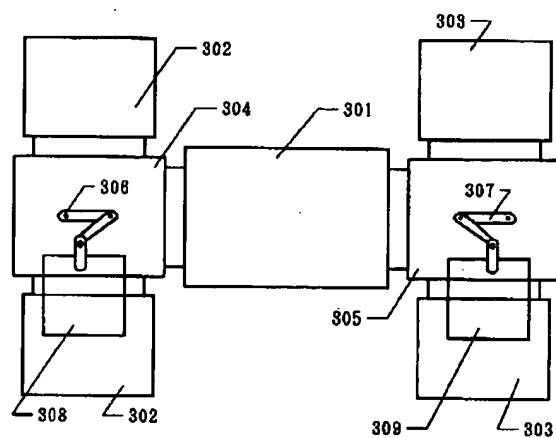


(A)

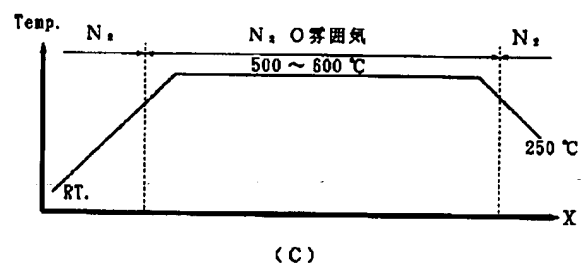
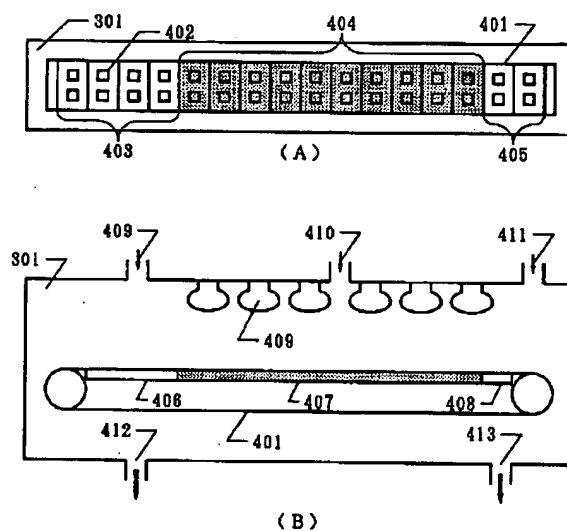


(B)

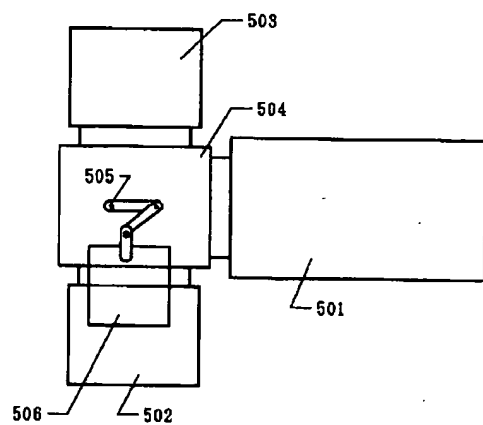
【図3】



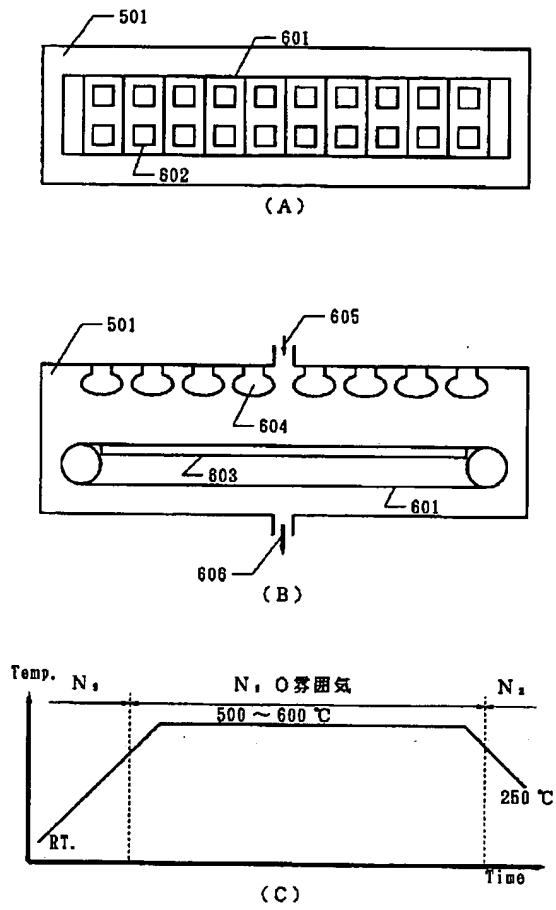
【図4】



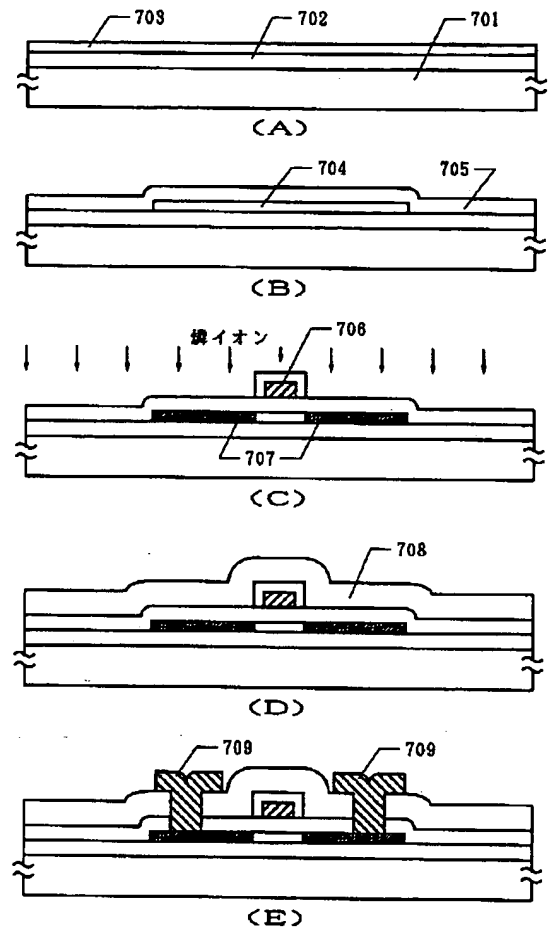
【図5】



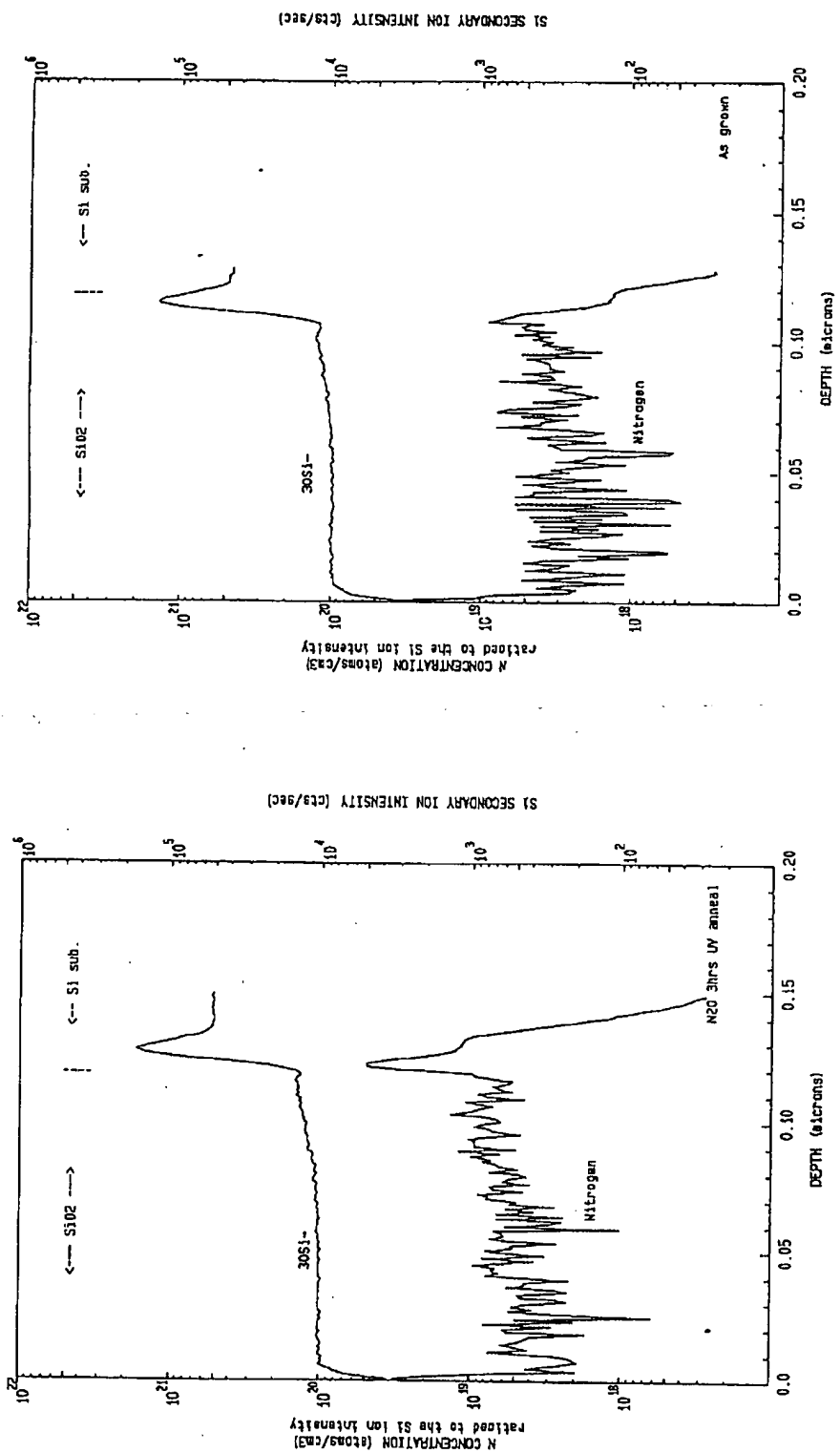
【図6】



【図7】



【図8】



(A)

(B)

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/336				

(72)発明者 寺本 聡
神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
導体エネルギー研究所内

(72)発明者 竹村 保彦
神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
導体エネルギー研究所内

(72)発明者 酒井 重史
神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半
導体エネルギー研究所内

PAT-NO: JP408055846A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08055846 A

TITLE: METHOD AND APPARATUS FOR HEAT TREATMENT OF
SILICON OXIDE
FILM

PUBN-DATE: February 27, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YAMAZAKI, SHUNPEI

SAKAMA, MITSUNORI

SATO, TOMOHIKO

TERAMOTO, SATOSHI

TAKEMURA, YASUHIKO

SAKAI, SHIGEFUMI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP06212031

APPL-DATE: August 11, 1994

INT-CL (IPC): H01L021/316, H01L021/324 , H01L029/786 , H01L021/336

ABSTRACT:

PURPOSE: To denature a silicon oxide film which is sufficient for use as a gate insulating film by a method wherein the silicon oxide film which has been heated to a temperature in a specific range is irradiated with ultraviolet rays in a dinitrogen monoxide atmosphere.

CONSTITUTION: A silicon oxide film as a substratum is formed on a substrate 105, and an amorphous silicon film is formed. After that, a heating treatment is executed in an N<SB>2</SB> atmosphere, and the amorphous silicon

film is
crystallized. The crystallized silicon film is etched, an island-shaped region
is formed, and a silicon oxide film as a gate insulating film is
formed. The
substrate 105 is placed on a substrate holder 104 in which a heater
has been
installed at the lower part. Then, N_2O is introduced into a
chamber
101 from a gas introduction system 107, and a heating treatment is
executed at
a temperature of 350 to 600°C while ultraviolet rays are being
emitted from
an ultraviolet light source 106 in a substantially 100-% N_2O
atmosphere in which the pressure at the inside of the chamber is set
at
atmospheric pressure. Thereby, it is possible to obtain the silicon
oxide film
whose durability is good, which is not degraded and which is
excellent in a
characteristic.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO